

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①1 N° de publication :
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

2 693 202

②1 N° d'enregistrement national :

92 08317

⑤1 Int Cl⁵ : C 08 F 220/06, 8/32, 8/44, 120/06(C 08 F 220/06,
220:54)

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 06.07.92.

③0 Priorité :

④3 Date de la mise à disposition du public de la
demande : 07.01.94 Bulletin 94/01.

⑤6 Liste des documents cités dans le rapport de
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du
présent fascicule.*

⑥0 Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

⑦1 Demandeur(s) : *Société Anonyme dite: SOCIETE
FRANCAISE HOECHST — FR.*

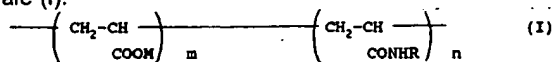
⑦2 Inventeur(s) : Iliopoulos Ilias et Magny Benoît.

⑦3 Titulaire(s) :

⑦4 Mandataire : Rinuy Santarelli.

⑤4 Polymères amphiphiles hydrosolubles, leur procédé de préparation et leur application comme épaississant.

⑤7 Polymères amphiphiles hydrosolubles de formule gé-
nérale (I).



dans laquelle R représente un groupe alcoyle en C₆-C₁₆, M
représente un atome de sodium ou de potassium, m et n
obéissent aux relations suivantes: m + n est compris entre
environ 500 et environ 20000 et le rapport molaire m/n est
compris entre 99,5/0,5 et 80/20, et dans laquelle les motifs
N-alcoyl acrylamide sont répartis le long des chaînes poly-
mères d'une manière non statistique, procédé de prépara-
tion et application à titre d'agents épaississants de solu-
tions aqueuses salines.

FR 2 693 202 - A1



La présente invention concerne des polymères amphiphiles hydrosolubles, leur procédé de préparation et leur application comme épaississant.

Les polyacrylates de métal alcalin, de très haute
 5 masse moléculaire, réticulés ou non, sont largement utilisés pour leurs propriétés épaississantes dans diverses compositions ou formulations industrielles destinées notamment à l'industrie textile, pétrolière ou cosmétique.

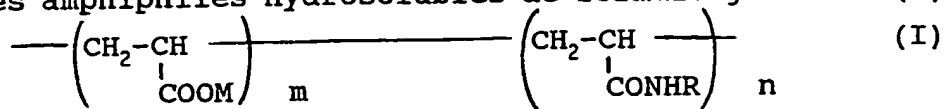
Il est connu que les propriétés épaississantes de
 10 ces polymères diminuent fortement en présence de sels minéraux.

On recherche donc des polymères hydrosolubles susceptibles d'épaissir convenablement des fluides aqueux contenant en solution des sels minéraux tels que les boues de
 15 forage, les compositions destinées à l'impression pigmentaire.

On a ainsi proposé des polymères amphiphiles hydrosolubles à base d'acide polyacrylique dont quelques groupes carboxyle ont été transformés chimiquement, en milieu
 20 solvant organique, en groupe N-alcoyl carbamoyl répartis d'une manière statistique le long des chaînes polymères (T.K WANG et al, ACS Symp.Ser., 1991, 467, Water-soluble Polymers, 218-231, et Polym. Bull., 1988, 20, 577-582). Ces polymères, quoique présentant en milieu aqueux, même en présence de sels
 25 minéraux, des propriétés épaississantes, sont très onéreux à fabriquer industriellement.

Or, la demanderesse a découvert de nouveaux polymères amphiphiles hydrosolubles présentant de très intéressantes propriétés épaississantes en milieu aqueux
 30 salin.

La présente invention a donc pour objet les polymères amphiphiles hydrosolubles de formule générale (I).



35 dans laquelle R représente un groupe alcoyle en C₈-C₁₆, M représente un atome de sodium ou de potassium, m et n

obéissent aux relations suivantes : $m + n$ est compris entre environ 500 et environ 20000 et le rapport molaire m/n est compris entre 99,5/0,5 et 80/20, et dans laquelle les motifs N-alcoyl acrylamide sont répartis le long des chaînes polymères d'une manière non statistique.

Le terme alcoyle en C_8-C_{16} peut désigner, par exemple, un groupe octyle, nonyle, décyle, undécyle, dodécyle, tétradécyle, hexadécyle.

L'expression "répartis le long des chaînes d'une manière non statistique" signifie que la répartition des motifs monomères le long des chaînes polymères n'obéit pas à une répartition statistique selon la loi de Bernoulli mais que les motifs monomères sont groupés respectivement dans des séquences S1 et S2, la séquence S1 contenant très peu de motifs N-alcoyl acrylamide et la séquence S2 étant riche en ces motifs. Autrement dit, la répartition des motifs N-alcoyl acrylamide le long des chaînes polymères est plutôt du type bloc.

L'invention a plus particulièrement pour objet les polymères tels que définis ci-dessus caractérisés en ce que dans la formule générale (I), le nombre de motifs $m + n$ est d'environ 2000 et le rapport molaire m/n est compris entre 99,5/0,5 et 88/12. Parmi ces derniers polymères, l'invention a notamment pour objet les polymères de formule générale (I) dans laquelle R représente un radical octyle, décyle, dodécyle et tétradécyle.

La présente invention a aussi pour objet un procédé de préparation des polymères hydrosolubles amphiphiles de formule générale (I) ci-dessus caractérisé en ce que l'on fait réagir, en solution aqueuse, à un pH d'environ 8 ± 1 , un acide polyacrylique de formule (II).



dans laquelle m et n ont la signification déjà indiquée, avec une amine de formule (III) :



dans laquelle R a la signification déjà indiquée, en présence d'un carbodiimide hydrosoluble, l'on introduit ensuite dans le milieu réactionnel un excès d'hydroxyde de métal alcalin : MOH où M a la signification déjà indiquée pour salifier
 5 entièrement les groupes carboxyles du polymère obtenu et qu'enfin, l'on verse le milieu réactionnel dans du méthanol pour obtenir le polymère de formule générale (I) correspondant.

Les acides polyacryliques de formule (II) ainsi
 10 que les amines de formule (III) sont des produits commerciaux. Comme carbodiimides hydrosolubles, on peut utiliser notamment ceux décrits par J.C Sheehaw et al, J, Org. Chem., 26, 2525 (1961), tels que le chlorhydrate d'éthyl-1 (diméthylamino-3 propyl)-3 carbodiimide désigné EDC, qui est un
 15 produit commercial.

Dans des conditions préférentielles de mise en oeuvre de l'invention, le procédé ci-dessus décrit est réalisé de la manière suivante :

- la condensation de l'acide polyacrylique de formule (II)
 20 avec de l'amine de formule (III) est réalisée à une température inférieure à 80°C, sous agitation vigoureuse,
- le carbodiimide hydrosoluble est ajouté à l'état solide dans la solution réactionnelle,
- la quantité molaire d'amine de formule (III) utilisée est
 25 comprise entre 1 et 3 n, où n a la signification déjà indiquée,
- le rapport molaire carbodiimide hydrosoluble sur amine de formule (III) est compris entre 1 et 5,
- l'acide polyacrylique de formule (II) est préalablement
 30 dissous dans une solution aqueuse d'hydroxyde de métal alcalin de formule MOH où M a la signification déjà indiquée, de manière à obtenir une solution présentant un pH d'environ 8 ± 1 .
- l'amine de formule (III) est préalablement dissoute dans
 35 de l'acide chlorhydrique de manière à obtenir une solution aqueuse présentant un pH d'environ 8 ± 1 .

La répartition des motifs N-alcoyl acrylamide le long des chaînes polymères a été déterminée par RMN ^{13}C à 62,5 MHz, avec un appareil Bruker WP 250, en solution à 8-12% en poids dans un mélange $\text{D}_2\text{O}/\text{CD}_3\text{OD}$, 80-20 en volume. L'étude du
5 pic de résonance du carbone du groupement carboxylate permet de connaître la nature des motifs situés en position vicinale. Si on désigne par A le motif acrylate de métal alcalin et par B le motif N-alcoyl acrylamide, on décèle la présence de trois triades : AAA, AAB ou BAA, et BAB, dont les déplacement
10 chimiques par rapport au TMS sont respectivement 185,5 ; 184,8 et 183,9 ppm. Après déconvolution de ces pics à l'aide d'un programme générant des courbes de forme Lorentzienne, on accède aux pourcentages molaires de ces différentes triades. Les résultats expérimentaux ainsi trouvés montrent que la
15 répartition des motifs monomères A et B le long des chaînes polymères n'obéit pas à la loi de Bernoulli et que les motifs B sont groupés préférentiellement dans des séquences riches en ce type de motifs monomères.

Les polymères selon l'invention sont donc
20 différents de ceux antérieurement décrits par K.T Wang et al (loc. citée) et B Magny et al, Polymer., sous presse, qui présentent une répartition statistique de leurs motifs monomères A et B.

Les polymères selon l'invention, de formule
25 générale (I) présentent d'intéressantes propriétés épaississantes. Leur solubilité dans l'eau, leur pouvoir viscosifiant élevé et leur propriété anti-polyélectrolyte les rendent particulièrement aptes à épaissir des solutions aqueuses chargées en sels minéraux.

30 Il est connu que la viscosité de solutions aqueuse de polyélectrolytes, réticulés ou non, diminue fortement en présence de sels minéraux dissous. Or, les polymères de la présente invention présentent un effet inverse, la viscosité de leur solution aqueuse augmente en
35 présence de sels minéraux dissous. On désigne cet effet comme une propriété anti-polyélectrolyte. Cette propriété est très

avantageuse industriellement car la grande majorité des solutions aqueuses que l'on souhaite épaissir contiennent généralement des quantités plus ou moins importantes de sels minéraux dissous.

5 Les polymères antérieurement décrits par K.T Wang et al (loc. Citée) présentent également des propriétés anti-polyélectrolytes mais nettement moins élevées que celles présentées par les polymères selon l'invention.

Les exemples suivants illustrent l'invention.

10 Les spectres RMN ^1H ont été enregistrés avec un spectromètre à transformée de Fourier opérant à 250 MHz. Les échantillons ont été dissous dans l'eau lourde. Le rapport d'intégration du pic correspondant au groupe méthyl terminal de la chaîne alkyle (vers 0,07 ppm) sur celle du pic corres-
15 pondant au groupe méthine de la chaîne polymère (vers 1,6-2,4 ppm) permet de calculer le rapport m/n.

Les spectres RMN ^{13}C ont été enregistrés avec un spectromètre Bruker WP 250, opérant à 62,5 MHz avec irradiation de protons par bruit. La largeur spectrale est de 12 500
20 Hz, l'angle de "pulse" de 30, le temps d'acquisition de 0,65 s, le temps d'attente de 0,5 s et le nombre d'accumulation de 50.000. La référence interne est du méthanol d_4 (49 ppm par rapport au TMS). La déconvolution des spectres est réalisée par un calculateur HP 9836. La température des échantillons
25 est comprise entre 45 et 60°C. La répartition des triades AAA, BAB et AAB ou BAA, trouvée expérimentalement est donnée dans la colonne des tableaux noté exp., en comparaison avec celle calculée (calc.) par la loi de Bernoulli.

Les viscosités, exprimées en mPa.s, on été
30 déterminées sur un appareil "Low-Shear 30" de Contraves à bas gradient de vitesse (de 0,06 à 1 s^{-1}), à la température de 25 $\pm 1^\circ\text{C}$.

Le rapport m/n a également été calculé à partir des pourcentages pondéraux de carbone et d'azote trouvés par
35 l'analyse élémentaire.

Pour la désignation des polymères, on a utilisé

la règle suivante : les trois premiers chiffres indiquent la masse moléculaire moyenne divisée par 1000 de l'acide polyacrylique de départ. Le nombre suivant indique le taux de substitution exprimé en pourcentage molaire. La lettre C suivie d'un nombre indique le nombre d'atomes de carbone de l'amine utilisée. Enfin, la lettre P indique que le polymère a été obtenu selon le procédé décrit dans les exemples de comparaison C1-C5.

EXEMPLE 1

- 10 On lyophilise une solution aqueuse à 25% en poids d'acide polyacrylique, de masse moléculaire d'environ 150.000, commercialisé par Polysciences Inc. On obtient ainsi un acide polyacrylique sec et solide, désigné par la suite 150-OC.
- 15 On dissout sous agitation, à la température ambiante, 7 g (97,14 μ moles) de 150-OC dans 39,2 ml de soude 2M, puis dans la solution ainsi obtenue présentant un pH d'environ 7, on introduit lentement sous agitation, à la température ambiante, 12,2 ml d'une solution aqueuse,
- 20 neutralisée à pH = 7 avec de l'acide chlorhydrique 1M et contenant 0,788 g (6,1 μ moles) d'octylamine, et on abandonne ensuite le milieu réactionnel sous agitation jusqu'à l'obtention d'une solution homogène. Dans cette solution, on introduit ensuite à l'état solide, sous agitation vigoureuse et à
- 25 la température ambiante, 2,331 g (12,2 μ moles) de chlorhydrate d'éthyl-3 (diméthylamino-3 propyl)-1 carbodiimide. La réaction de condensation est quasi instantanée et la solution réactionnelle gélifie en quelques minutes. On introduit alors dans le milieu réactionnel un excès de soude à 40% en poids
- 30 de manière à salifier entièrement les fonctions carboxyliques du polymère obtenu, puis le milieu réactionnel est versé dans un grand volume de méthanol. Le polymère cherché précipite, on l'isole par filtration, puis on le lave avec du méthanol et enfin on le sèche à poids constant sous pression réduite
- 35 à 50°C. On obtient ainsi un polymère amphiphile hydrosoluble, de degré de polymérisation équivalent à celui du précurseur,

à base d'acrylate de sodium et de N-octyl acrylamide, 95/5 en proportions molaires, et dont les motifs N-octyl acrylamide sont répartis d'une manière non statistique le long des chaînes polymères. Ce polymère est désigné 150-5 C8 et ses caractéristiques physiques sont données dans les tableaux I-III. Le rapport molaire 95/5 du polymère obtenu a été déterminé d'une part, par l'analyse élémentaire, et d'autre part, par analyse RMN ^1H et ^{13}C .

EXEMPLES 2-9

On reproduit l'exemple 1 mais on remplace l'octylamine par x mmoles d'une amine de formule (III) dissoute dans de l'eau, en présence d'acide chlorhydrique 1 M de manière à obtenir une concentration de 0,5 M et un pH de 7, et en présence de 2 x mmoles du même carbodiimide, EDC. On obtient ainsi différents polymères de formule générale (I) correspondants dont les caractéristiques sont données dans les tableaux I-III.

EXEMPLES DE COMPARAISON C1-C5

(selon K.T Wang et al, loc. citée)

On dissout sous agitation, à 60°C, 5 g (69,4 mmoles) de 150-OC dans 150 ml de N-méthyl pyrrolidinone-2 (MPD), puis dans cette solution agitée, maintenue à 60°C, on introduit successivement, dissous dans 20 ml de MPD, y mmoles d'une amine de formule (III) et 1,1 y mmoles de dicyclohexylcarbodiimide. Les introductions terminées, on abandonne le milieu réactionnel sous agitation, à 60°C, pendant 24 heures, puis après refroidissement à la température ambiante, on élimine la dicyclohexylurée formée par filtration et on dilue ensuite le filtrat avec de la soude à 40 % en poids. Le polymère cherché précipite, on l'isole par filtration puis on le lave successivement avec du MPD préalablement chauffé à 60°C, et du méthanol ; le précipité ainsi lavé est ensuite dissous dans de l'eau, puis reprécipité par addition de méthanol. Après filtration et séchage à poids constant à 50°C sous pression réduite, on obtient un polymère amphiphile

hydrosoluble, de degré de polymérisation similaire au précurseur, à base d'acrylate de sodium et de N-alcoyl acrylamide, dont les motifs N-alcoyl acrylamide sont répartis selon la loi de Bernoulli le long des chaînes polymères, 5 comme mentionné par K.T Wang et al, loc.citée, page 578 et B. Magny et al, Polymer, sous presse.

On a ainsi préparé les polymères de comparaisons cités dans le tableau IV, dont les caractéristiques sont données dans les tableaux II-IV.

10 L'examen des tableaux I-III montre que les polymères selon l'invention diffèrent des polymères de l'art antérieur de même composition monomère par une microstructure différente qui leur confère un comportement rhéologique dans l'eau pure et dans l'eau saline très différent. En particu- 15 lier, dans l'eau saline, les polymères selon l'invention présentent une viscosité qui croît en fonction de l'augmentation de la concentration en sel. Ainsi, par exemple, le polymère 150-5 C8 présente à 2,5% une viscosité de 34 mPa.s dans l'eau pure, à 25°C, et une viscosité de 162 mPa.s dans 20 de l'eau à 2 % de chlorure de sodium. Cet effet est surprenant et industriellement extrêmement intéressant.

TABLEAU I

Ex.	Désignation	R	x (mmole)	m : n	η^* (mPa.s)	Répartition des triades					
						AAA		AAB=BAA		BAB	
						exp.	calc.	exp.	calc.	exp.	calc.
1	150-5 C8	octyle	6,1	95:5	25	91,6	90,25	8,1	9,5	0,25	0,25
2	150-3 C8	octyle	3,66	97:3	20						
3	150-4 C8	octyle	4,9	96:4	21						
4	150-10 C8	octyle	12,2	90:10	1620	86	81	12	18	2	1
5	150-15 C8	octyle	18,3	85:15	330	83,5	72,25	13,9	25,5	2,6	2,25
6	150-20 C8	octyle	24,4	80:20	45	77	64	18	32	5	4
7	150-0,7 C12	dodécyle	3,66	99,3:0,7	151						
8	150-1 C12	dodécyle	3,66	99:1	164						
9	150-0,5 C14	tétradécyle	0,6	99,5:0,5	1170						
* déterminée à 2 % en poids dans l'eau pure à 25°C.											

TABLEAU II

Rhéologie de solutions aqueuses à C% de polymère, à 25°C

VISCOSITE (mPa.s)								
C %	150-OC	150-3C8	150-5C8	150-15C8	150-20C8	150-3C8P	150-10C8P	150-20C8P
0,1	3,3	2,9	3,9	3	3,8	2,9	3,6	4
0,2	4,4	5,6	5,8	4	5,4	4,1		
0,3	6,4	6,8	7,0	4,8	6,5	4,9		
0,5	7,9	8,8	9,4	6,2	8,4	10,2	7,7	8
1	11,9	12,5	13	10,9	14,2	10	11,7	12,5
2	17,3	20,3	25	330	45	14,8	18,7	60
3	25,2	34	71	120 000*	440	21		
5	39	85	538			34,6		
7	53	192	4400			49,1		
9	71,1	446				70,3		
11	105	1024				100		
13	133	3214				127		
15	177	5446				168		

* déterminée avec un appareil de type CARRIMED CS 100.

TABLERAU III

Rhéologie de solutions aqueuses contenant C% de ClNa et
K% de polymère, à 25°C

VISCOSITE (mPa.s)								
C %	K = 1,3 %			K = 2, 5 %			K = 3 %	
	150-OC	150-10C8	150-10C8P	150-OC	150-5C8	150-5C8P	150-1C12	150-1C12P
0	13,4	24,4	15,8	21,5	34	24,7	25,2	164
0,1	9,6	41,8	10	17,9	32,7	19,9		25,3
0,3	6,8	106	7,3	13,8	38,1	14,5		157
0,5	5,7	126	6,3	11,4	51	13		181
1	4,4	40,6	6,0	8,6	96,7	10,2		15,3
1,5	3,7	17,5	5,6	7,1	143			81
2	3,3	9,9	5,3	6,1	162	9		46
2,5	3,0	6,2	4,8	5,6	155	8,5		10,6
3	2,8		4,4	5,2	141	8,5		

Ex.	Désignation	R	y (mmole)	m : n	η^* (mPa.s)	Répartition des triades					
						AAA		AAB=BAA		BAB	
						exp.	calc.	exp.	calc.	exp.	calc.
C1	150-3 C8 P	octyle	2,3	97-3	14,8	94,5	94,1	5,4	5,8	0,1	0,09
C2	150-5 C8 P	octyle	3,83	95-5	21						
C3	150-10 C8 P	octyle	7,66	90-10	18,7	81,5	81	17,5	18	1	1
C4	150-20 C8 P	octyle	15,33	80-20		63,5	64	32,5	32	4	4
C5	150-1 C12 P	dodécyle	0,76	99-1	18,7						

* déterminée à 2 % en poids dans l'eau pure à 25°C.

* déterminée à 2 % en poids dans l'eau pure à 25°C.

REVENDICATIONS

1. Polymères amphiphiles hydrosolubles de formule générale (I).

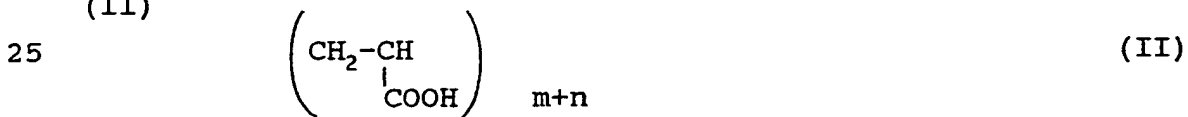


dans laquelle R représente un groupe alcoyle en $\text{C}_8\text{--C}_{16}$, M représente un atome de sodium ou de potassium, m et n obéissent aux relations suivantes : m + n est compris entre 500 et 20000 et le rapport molaire m/n est compris entre 99,5/0,5 et 80/20, et dans laquelle les motifs N-alcoyl acrylamide sont répartis le long des chaînes polymères d'une manière non statistique.

2. Polymères selon la revendication 1, caractérisés en ce que dans la formule (I), le rapport molaire m/n est compris entre 99,5/0,5 et 88/12.

3. Polymères selon la revendication 2, caractérisée en ce que dans la formule (I) de la revendication 1, R est choisi dans le groupe constitué par les radicaux octyle, décyle, dodécyle et tétradécyle.

4. Procédé de préparation des polymères de formule générale (I) telle que définie à la revendication 1, caractérisé en ce que l'on fait réagir, en solution aqueuse, à un pH d'environ 8 ± 1 , un acide polyacrylique de formule (II)



dans laquelle m et n ont la signification déjà indiquée, avec une amine de formule (III) :



dans laquelle R a la signification déjà indiquée, en présence d'un carbodiimide hydrosoluble, l'on introduit ensuite dans le milieu réactionnel un excès d'hydroxyde de métal alcalin: MOH où M a la signification déjà indiquée pour salifier entièrement les groupes carboxyles du polymère obtenu et qu'enfin, l'on verse le milieu réactionnel dans du méthanol

pour obtenir le polymère de formule générale (I) correspondant.

5 5. Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce que la condensation de l'acide polyacrylique de formule (II) avec l'amine de formule (III) est réalisée à une température inférieure à 80°C.

6. Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce que le carbodiimide hydrosoluble est le chlorhydrate d'éthyle-1 (diméthylamino-3 propyl)-3 carbodiimide.

10 7. Application des polymères selon la revendication 1, à titre d'agents épaississants de solutions aqueuses salines.

INSTITUT NATIONAL
de la
PROPRIETE INDUSTRIELLE

RAPPORT DE RECHERCHE
établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement
national

FR 9208317
FA 473063

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		Revendications concernées de la demande examinée
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	
D,X	POLYMER BULLETIN vol. 20, no. 6, Décembre 1988, SPRINGER-VERLAG, BERLIN HEIDELBERG pages 577 - 582 WANG ET AL. 'Viscometric behaviour of hydrophobically modified poly(sodium acrylate)'	1-7
E	EP-A-0 494 022 (L' OREAL) * page 3, ligne 44 - ligne 54 *	1-3,7
A	EP-A-0 107 403 (ROHM AND HAAS) * page 11, ligne 19 - ligne 32 *	1-4,7
A	FR-A-2 435 485 (SUMITOMO CHEMICAL)	1-5
D,A	THE JOURNAL OF ORGANIC CHEMISTRY vol. 26, no. 7, 25 Juillet 1961, AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, EASTON pages 2525 - 2528 J. C. SHEEHAN ET AL. 'A convenient synthesis of water-soluble carbodiimides'	1,4-6
		DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl.5)
		C08F
Date d'achèvement de la recherche 01 MARS 1993		Examinateur ANDRIOLLO G.R.
<p>CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES</p> <p>X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : pertinent à l'encontre d'au moins une revendication ou arrière-plan technologique général O : divulgation non-écrite P : document intercalaire</p> <p>T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant</p>		

(12) UK Patent Application (19) GB (11) 2 269 178 (13) A

(43) Date of A Publication 02.02.1994

(21) Application No 9313375.9

(22) Date of Filing 29.06.1993

(30) Priority Data

(31) 9208317

(32) 06.07.1992

(33) FR

(71) Applicant(s)

Societe Francaise Hoechst

(Incorporated in France)

Tour Roussel-Hoechst, 1 Terrasse Bellini,
92800 Puteaux, France

(72) Inventor(s)

Ilias Iliopoulos

Benoit Magny

(74) Agent and/or Address for Service

Page White & Farrer

5 Plough Place, New Fetter Lane, LONDON,
EC4A 1HY, United Kingdom

(51) INT CL⁵

C08F 8/44 8/32

(52) UK CL (Edition M)

C3J JCF JCH

C3W W227

U1S S1374

(56) Documents Cited

US 4921903 A

(58) Field of Search

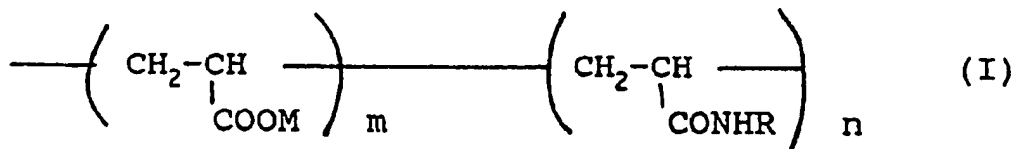
UK CL (Edition L) C3J JCF JCH

INT CL⁵ C08F

EDW ✓
F 2693202

(54) Water-soluble amphiphilic polymers, their preparation process and their use as thickeners

(57) Water-soluble amphiphilic polymers of formula (I):



in which R represents a C₈-C₁₆ alkyl group, M represents a sodium or potassium atom, m and n satisfy the following relationships: m + n is comprised between about 500 and about 20000 and the m/n molar ratio is comprised between 99.5/0.5 and 80/20, and in which the N-alkyl acrylamide units are distributed along the polymer chains in a non-statistical fashion, preparation process and use as thickening agents for saline aqueous solutions.

GB 2 269 178 A

WATER-SOLUBLE AMPHIPHILIC POLYMERS, THEIR
PREPARATION PROCESS AND THEIR USE AS THICKENERS

The present invention relates to water-soluble amphiphilic polymers, their preparation process and their use as thickeners.

Alkali metal polyacrylates, with a very high molecular weight, cross-linked or not, are widely used for their thickening properties in various industrial compositions or formulations intended in particular for the textile, oil or cosmetic industry.

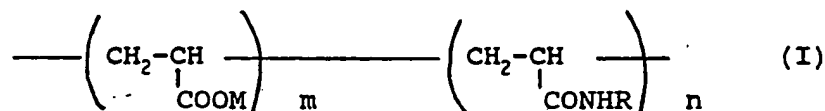
It is known that the thickening properties of these polymers are significantly reduced in the presence of mineral salts.

Therefore water-soluble polymers are sought which can suitably thicken aqueous fluids containing mineral salts in solution such as drilling muds, and compositions intended for pigment printing.

Water-soluble amphiphilic polymers based on polyacrylic acid were therefore proposed, a few carboxyl groups of which were chemically converted, in an organic solvent medium, into N-alkyl carbamoyl groups distributed in a statistical fashion along the polymer chains (T.K. WANG et al, ACS Symp. Ser., 1991, 467, Water-soluble Polymers, 218-231, and Polym. Bull., 1988, 20, 577-582). Although these polymers have thickening properties in aqueous medium and even in the presence of mineral salts, they are very expensive to manufacture on an industrial level.

Now, the Applicant has discovered new water-soluble amphiphilic polymers having very useful thickening properties in saline aqueous medium.

Therefore a subject of the present invention is the water-soluble amphiphilic polymers of formula (I):



in which R represents a C₈-C₁₆ alkyl group, M represents a sodium or potassium atom, m and n satisfy the following

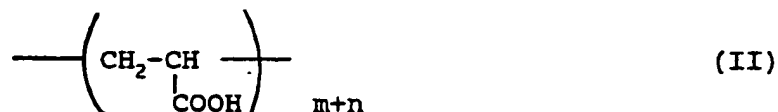
relationships: $m + n$ is comprised between about 500 and about 20,000 and the m/n molar ratio is comprised between 99.5/0.5 and 80/20, and in which the N-alkyl acrylamide units are distributed along the polymer chains in a non-statistical fashion.

The term C_8-C_{16} alkyl can refer to, for example, an octyl, nonyl, decyl, undecyl, dodecyl, tetradecyl or hexadecyl group.

The expression "distributed along the chains in a non-statistical fashion" means that the distribution of the monomer units along the polymer chains does not satisfy a statistical distribution according to Bernoulli's law but that the monomer units are grouped in S1 and S2 sequences respectively, sequence S1 containing very few N-alkyl acrylamide units and sequence S2 being rich in these units. In other words, the distribution of the N-alkyl acrylamide units along the polymer chains is rather of block type.

A more particular subject of the invention is polymers as defined above characterized in that in formula (I), the number of $m + n$ units is about 2000 and the m/n molar ratio is comprised between 99.5/0.5 and 88/12. Among the last-named polymers, a particular subject of the invention is the polymers of formula (I) in which R represents an octyl, decyl, dodecyl and tetradecyl radical.

Also a subject of the present invention is a preparation process for water-soluble amphiphilic polymers of formula (I) above characterized in that a polyacrylic acid of formula (II):



in which m and n have the meaning already indicated, is reacted, in aqueous solution, at a pH of about 8 ± 1 , with an amine of formula (III):



(III)

in which R has the meaning already indicated, in the presence of a water-soluble carbodiimide, then an excess of alkali metal hydroxide: MOH where M has the meaning already indicated is introduced into the reaction medium in order to completely salify the carboxyl groups of the polymer obtained, and in that finally the reaction medium is poured into methanol in order to obtain the corresponding polymer of formula (I).

The polyacrylic acids of formula (II) as well as the amines of formula (III) are commercial products. There can be used as water-soluble carbodiimides in particular those described by J.C. Sheehaw et al, J. Org. Chem., 26, 2525 (1961), such as 1-ethyl 3-(3-dimethylamino propyl) carbodiimide hydrochloride designated EDC, which is a commercial product.

In the preferred conditions for implementing the invention, the process described above is carried out in the following manner:

- condensation of the polyacrylic acid of formula (II) with the amine of formula (III) is carried out at a temperature below 80°C, under vigorous agitation,
- the water-soluble carbodiimide is added in the solid state to the reaction solution,
- the molar quantity of the amine of formula (III) used is comprised between 1 and 3 n, where n has the meaning already indicated,
- the molar ratio of water-soluble carbodiimide to amine of formula (III) is comprised between 1 and 5,
- the polyacrylic acid of formula (II) is dissolved before-hand in an aqueous solution of alkali metal hydroxide of formula MOH where M has the meaning already indicated, so as to obtain a solution having a pH of about 8 ± 1 ,
- the amine of formula (III) is dissolved beforehand in hydrochloric acid so as to obtain an aqueous solution having

a pH of about 8 ± 1 .

The distribution of the N-alkyl acrylamide units along the polymer chains was determined by NMR ^{13}C at 62.5 MHz, with a Bruker WP 250 apparatus, in solution at 8-12% by weight in a $\text{D}_2\text{O}/\text{CD}_3\text{OD}$ mixture, 80-20 by volume. Study of the resonance peak of the carbon of the carboxylate group enables the nature of the units situated in adjacent positions to be known. If by A is meant the alkali metal acrylate unit and by B is meant the N-alkyl acrylamide unit, the presence of three triplets is detected: AAA, AAB or BAA, and BAB, the chemical displacements of which relative to the TMS are 185.5, 184.8 and 183.9 ppm respectively. After deconvolution of these peaks using a program generating Lorentz-shaped curves, the molar percentages of these different triplets are obtained. The experimental results thus found show that the distribution of A and B monomer units along the polymer chains does not satisfy Bernoulli's law and that the B units are preferably grouped in sequences rich in this type of monomer unit.

The polymers according to the invention are therefore different from those described previously by K.T. Wang et al (reference already cited) and B. Magny et al, Polymer., ready for publication, which have a statistical distribution of their A and B monomer units.

The polymers according to the invention of formula (I) have useful thickening properties. Their solubility in water, their high viscosifying effect and their anti-polyelectrolytic property make them particularly suitable for thickening aqueous solutions loaded with mineral salts.

It is known that the viscosity of aqueous solutions of polyelectrolytes, cross-linked or not, reduces significantly in the presence of dissolved mineral salts. Now, the polymers of the present have an inverse effect, the viscosity of their aqueous solution increases in the presence of dissolved mineral salts. This effect is referred to as an

anti-polyelectrolytic property. This property is very advantageous on an industrial level because the vast majority of aqueous solutions that it is desired to thicken contain in quite considerable amounts of dissolved mineral salts.

The polymers previously described by K. T. Wang et al (reference already cited) also have anti-polyelectrolytic properties but these are significantly weaker than those shown by the polymers according to the invention.

The following examples illustrate the invention.

The NMR ^1H spectra were recorded with a Fourier transform spectrometer operating at 250 MHz. The samples were dissolved in heavy water. The integration ratio of the peak corresponding to the terminal methyl group of the alkyl chain (about 0.07 ppm) to that of the peak corresponding to the methine group of the polymer chain (about 1.6-2.4 ppm) enables the m/n ratio to be calculated.

The NMR ^{13}C spectra were recorded with a Bruker WP 250 spectrometer, operating at 62.5 MHz with proton decoupling. The spectral width is 12,500 Hz, the "pulse" angle is 30, the acquisition time is 0.65 seconds, the waiting time is 0.5 seconds and the accumulation number is 50,000. The internal reference is methanol d_4 (49 ppm relative to the TMS). The deconvolution of the spectra is carried out with an HP 9836 computer. The temperature of the samples is comprised between 45 and 60°C. The distribution of the triplets AAA, BAB and AAB or BAA found experimentally is given in the column of the tables marked exp., compared with that calculated (calc.) using Bernoulli's law.

The viscosities, expressed in mPa.s, were determined on a Contraves "Low-Shear 30" apparatus with a low speed gradient (from 0.06 to 1 s^{-1}), at a temperature of $25 \pm 1^\circ\text{C}$.

The m/n ratio was also calculated from the percentages by weight of carbon and nitrogen found by elementary analysis.

For the designation of the polymers, the following

rule was used: the first three figures indicate the average molecular weight divided by 1000 of the starting polyacrylic acid. The next number indicates the substitution rate expressed as a molar percentage. The letter C followed by a number indicates the number of carbon atoms of the amine used. Finally, the letter P indicates that the polymer was obtained according to the process described in the comparative examples C1-C5.

EXAMPLE 1

An aqueous solution with 25% by weight of polyacrylic acid, of a molecular weight of about 150,000, marketed by Polysciences Inc. is lyophilized. In this way a dry and solid polyacrylic acid is obtained, designated hereafter 150-OC.

7 g (97.14 μ moles) of 150-OC is dissolved under agitation, at ambient temperature, in 39.2 ml of 2M soda, then 12.2 ml of an aqueous solution, neutralized at pH = 7 with 1M hydrochloric acid and containing 0.788 g (6.1 μ moles) of octylamine, is introduced slowly under agitation, at ambient temperature, into the solution thus obtained which has a pH of about 7, and the reaction medium is then left under agitation until a homogeneous solution is obtained. 2.331 g (12.2 μ moles) of 3-ethyl 1-(3-dimethylamino propyl) carbodiimide hydrochloride is then introduced in the solid state, under vigorous agitation and at ambient temperature, into this solution. The condensation reaction is almost instantaneous and the reaction solution thickens within a few minutes. Excess soda at 40% by weight is then introduced into the reaction medium so as to completely salify the carboxylic functions of the polymer obtained, then the reaction medium is poured into a large volume of methanol. The sought polymer precipitates, it is isolated by filtration, then it is washed with methanol and finally it is dried to a constant weight under reduced pressure at 50°C. In this way a water-soluble amphiphilic polymer is obtained

with a degree of polymerization equivalent to that of the precursor, based on sodium acrylate and N-octyl acrylamide, 95/5 in molar proportions, and the N-octyl acrylamide units of which are distributed in a non-statistical manner along the polymer chains. This polymer is designated 150-5 C8 and its physical characteristics are given in tables I-III. The 95/5 molar ratio of the polymer obtained was determined on the one hand by elementary analysis and on the other hand by NMR ^1H and ^{13}C analysis.

EXAMPLES 2-9

Example 1 is reproduced but the octylamine is replaced by x mmoles of an amine of formula (III) dissolved in water, in the presence of 1M hydrochloric acid so as to obtain a concentration of 0.5M and a pH of 7, and in the presence of 2 x moles of the same carbodiimide, EDC. In this way corresponding different polymers of formula (I) are obtained whose characteristics are given in tables I-III.

COMPARITIVE EXAMPLES C1-C5

(according to K.T. Wang et al, reference already cited)

5 g (69.4 mmoles) of 150-OC is dissolved under agitation, at 60°C, in 150 ml of N-methyl 2-pyrrolidinone (MPD), then y mmoles of an amine of formula (III) and 1.1 y mmoles of dicyclohexylcarbodiimide dissolved in 20 ml of MPD are introduced successively into this agitated solution, maintained at 60°C. Once the introductions are completed, the reaction medium is left under agitation at 60°C for 24 hours, then after cooling down to ambient temperature, the dicyclohexylurea formed is eliminated by filtration and the filtrate is then diluted with soda at 40% by weight. The sought polymer precipitates, it is isolated by filtration then washed successively with MPD previously heated to 60°C and with methanol; the precipitate thus washed is then dissolved in water, then reprecipitated by the addition of methanol. After filtration and drying to a constant weight

at 50°C under reduced pressure, a water-soluble amphiphilic polymer is obtained with a degree of polymerization similar to the precursor, based on sodium acrylate and N-alkyl acrylamide, the N-alkyl acrylamide units of which are distributed according to Bernoulli's law along the polymer chains, as mentioned by K.T. Wang et al, reference already cited, page 578 and B. Magny et al, Polymer, ready for publication.

The comparative polymers mentioned in table IV were prepared in this way, the characteristics of which are given in tables II-IV.

Examination of tables I-III shows that the polymers according to the invention differ from the polymers of the prior art with the same monomer composition by a different micro-structure which gives them a very different rheological behaviour in pure water and in salt water. In particular, in salt water, the polymers according to the invention have a viscosity which increases as a function of the increase in the salt concentration. Thus, for example, polymer 150-5 C8 at 2.5% has a viscosity of 34 mPa.s in pure water at a temperature of 25°C, and a viscosity of 162 mPa.s in water with 2% sodium chloride. This effect is surprising and extremely useful on an industrial level.

TABLE II

Rheology of aqueous solutions with C% of polymer, at 25°C.

C%	VISCOSITY (mPa.s)							
	150-OC	150-3C8	150-5C8	150-15C8	150-20C8	150-3C8P	150-10C8P	150-20C8P
0.1	3.3	2.9	3.9	3	3.8	2.9	3.6	4
0.2	4.4	5.6	5.8	4	5.4	4.1		
0.3	6.4	6.8	7.0	4.8	6.5	4.9		
0.5	7.9	8.8	9.4	6.2	8.4	10.2	7.7	8
1	11.9	12.5	13	10.9	14.2	10	11.7	12.5
2	17.3	20.3	25	330 *	45	14.8	18.7	60
3	25.2	34	71	120000 *	440	21		
5	39	85	538			34.6		
7	53	192	4400			49.1		
9	71.1	446				70.3		
11	105	1024				100		
13	133	3214				127		
15	177	5446				168		

* determined with a CARRIMED CS 100 type apparatus.

TABLE III

Rheology of aqueous solutions containing C% of ClNa and K% of polymer, at 25°C

C%	VISCOSITY (mPa.s)									
	K = 1.3%				K = 2.5%				K = 3%	
	150-OC	150-10C8	150-10C8P	150-OC	150-5C8	150-5C8P	150-OC	150-1C12	150-1C12P	
0	13.4	24.4	15.8	21.5	34	24.7	25.2	164	25.3	
0.1	9.6	41.8	10	17.9	32.7	19.9				
0.3	6.8	106	7.3	13.8	38.1	14.5		157	18.7	
0.5	5.7	126	6.3	11.4	51	13		181	15.3	
1	4.4	40.6	6.0	8.6	96.7	10.2		81	12.1	
1.5	3.7	17.5	5.6	7.1	143					
2	3.3	9.9	5.3	6.1	162	9		46	10.6	
2.5	3.0	6.2	4.8	5.6	155	8.5				
3	2.8		4.4	5.2	141	8.5				

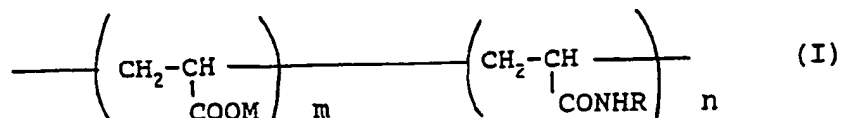
TABLE IV

Ex.	Designation	R	Y (mmole)	m:n	η^* (mPa.s)	Distribution of the triplets					
						AAA		AAB=BAA		BAB	
						exp.	calc.	exp.	calc.	exp.	calc.
C1	150-3 C8P	octyl	2.3	97:3	14.8	94.5	94.1	5.4	5.8	0.1	0.09
C2	150-5 C8P	octyl	3.83	95:5	21						
C3	150-10 C8P	octyl	7.66	90:10	18.7	81.5	81	17.5	18	1	1
C4	150-20 C8P	octyl	15.33	80:20		63.5	64	32.5	32	4	4
C5	150-1 C12P	dodecyl	0.76	99:1	18.7						

* determined at 2% by weight in pure water at 25°C

CLAIMS

1. Water-soluble amphiphilic polymers of formula (I):

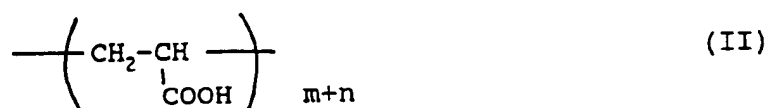


in which R represents a $\text{C}_8\text{--C}_{16}$ alkyl group, M represents a sodium or potassium atom, m and n satisfy the following relationships: m + n is comprised between about 500 and about 20000 and the m/n molar ratio is comprised between 99.5/0.5 and 80/20, and in which the N-alkyl acrylamide units are distributed along the polymer chains in a non-statistical fashion.

2. Polymers according to claim 1, characterized in that in formula (I), the m/n molar ratio is comprised between 99.5/0.5 and 88/12.

3. Polymers according to claim 2, characterized in that in formula (I) of claim 1, R is chosen from the group constituted by octyl, decyl, dodecyl and tetradecyl radicals.

4. Preparation process for polymers of formula (I) as defined in claim 1, characterized in that a polyacrylic acid of formula (II):



in which m and n have the meaning already indicated, is reacted, in aqueous solution, at a pH of about 8 ± 1 , with an amine of formula (III):



in which R has the meaning already indicated, in the presence of a water-soluble carbodiimide, then an excess of alkali

metal hydroxide: MOH where M has the meaning already indicated is introduced into the reaction medium in order to completely salify the carboxyl groups of the polymer obtained, and in that finally the reaction medium is poured into methanol in order to obtain the corresponding polymer of formula (I).

5. Process according to claim 4, characterized in that the condensation of the polyacrylic acid of formula (II) with the amine of formula (III) is carried out at a temperature below 80°C.

6. Process according to claim 4, characterized in that the water-soluble carbodiimide is 1-ethyl 3-(3-dimethylamino propyl) carbodiimide hydrochloride.

7. Water-soluble amphiphilic polymers of formula (I) as defined in claim 1, substantially as described in any one of the foregoing Examples 1 to 9.

8. A process according to claim 4, substantially as described in any one of the foregoing Examples 1 to 9.

9. Water-soluble polymers according to any one of claims 1 to 3 and 7, whenever prepared by a process as claimed in any one of claims 4 to 6 and 8.

10. Use of polymers according to claim 1, as thickening agents for saline aqueous solutions.

Patents Act 1977
Examiner's report to the Comptroller under Section 17
(The Search report)

Application number
 GB 9313375.9

Relevant Technical Fields

- (i) UK Cl (Ed.L) C3J (JCF, JCH)
 (ii) Int Cl (Ed.5) C08F

Search Examiner
 K MACDONALD

Date of completion of Search
 26 OCTOBER 1993

Databases (see below)

(i) UK Patent Office collections of GB, EP, WO and US patent specifications.

Documents considered relevant following a search in respect of Claims :-
 1-10

(ii)

Categories of documents

- X:** Document indicating lack of novelty or of inventive step. **P:** Document published on or after the declared priority date but before the filing date of the present application.
Y: Document indicating lack of inventive step if combined with one or more other documents of the same category. **E:** Patent document published on or after, but with priority date earlier than, the filing date of the present application.
A: Document indicating technological background and/or state of the art. **&:** Member of the same patent family; corresponding document.

Category	Identity of document and relevant passages	Relevant to claim(s)
X	US 4921903 (NALCO CHEMICAL CO) Claims 1, 5	at least Claim 1

Databases: The UK Patent Office database comprises classified collections of GB, EP, WO and US patent specifications as outlined periodically in the Official Journal (Patents). The on-line databases considered for search are also listed periodically in the Official Journal (Patents).